

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-221138

(43)Date of publication of application : 14.09.1988

(51)Int.Cl.

C08J 5/18

C08G 73/10

C08G 73/10

(21)Application number : 62-053592

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1987

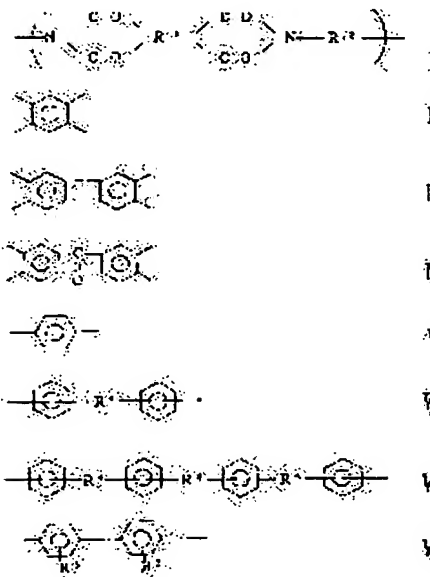
(72)Inventor : KAWAI HIDENORI  
AKAHORI RENICHI  
NAGANO KOSAKU

## (54) POLYIMIDE FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyimide film excellent in thermal dimensional stability and mechanical strengths, by using a specified polyamic acid solution as a precursor, adding a dehydrating agent, etc. to this precursor and chemically dehydrating it.

CONSTITUTION: A polyamic acid solution is obtained by polymerizing equimolar amounts of an acid anhydride component (e.g., 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride) and a diamine component (e.g., N,N-dimethylacetamide). This polyamic acid solution as a precursor is mixed with an at least stoichiometric amount of an aliphatic or aromatic acid anhydride or the like as a dehydrating agent and, optionally, an aliphatic or aromatic tert. amine or the like as a catalyst. The obtained mixture is cast on or applied to a support to form a film and dried at 150° C or below for 1W30min to obtain the title self-supporting film having repeating units of formula I (wherein R1 is a tetravalent aromatic group having bonds on aromatic ring carbon atoms of any one of formulas II-IV, R2 is a bivalent aromatic group having bonds on aromatic ring carbon atoms of any one of formulas V-VIII, etc., R4 is O, S, CH2 or the like, and R3 is CH3, OH, COOH or the like) and having a double refractive index  $\geq 0.13$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-221138

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 J 5/18  
C 08 G 73/10

識別記号

CFG  
NTF  
101

庁内整理番号

8720-4F  
8016-4J  
8016-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリイミド膜

⑯ 特 願 昭62-53592

⑰ 出 願 昭62(1987)3月9日

⑱ 発 明 者 川 井 秀 紀 兵庫県神戸市垂水区学が丘2丁目1番427-304号  
⑱ 発 明 者 赤 堀 廉 一 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31番17号 三青荘  
⑱ 発 明 者 永 野 広 作 兵庫県神戸市垂水区舞子台2丁目9番30号 1019  
⑲ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴 江 武 彦 外2名

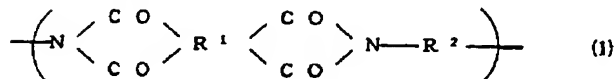
## 明 細 書

### 1. 発明の名称

ポリイミド膜

### 2. 特許請求の範囲

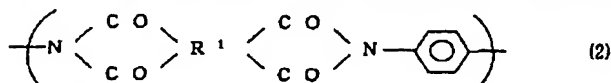
#### (1) 一般式(1) :



(式中、R<sup>1</sup> は芳香環を形成する炭素原子上に結合手を有する4価の芳香族基であり、R<sup>2</sup> は芳香環を形成する炭素原子上に結合手を有する2価の芳香族基である)

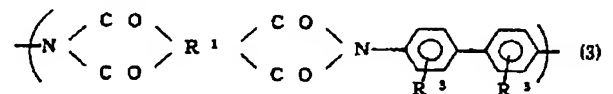
で表わされる反復単位を有し複屈折率(Δn)が0.13以上の値を持つことを特徴とするポリイミド膜。

#### (2) 一般式(1)で表わされる反復単位が一般式(2) :



(式中、R<sup>1</sup> は前に定義したものである)

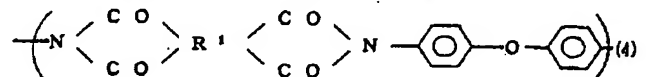
#### また一般式(3) :



(式中、R<sup>3</sup> は1価の有機基である)

で表わされる反復単位である特許請求の範囲第1項記載のポリイミド膜。

#### (3) 一般式(1)で表わされる反復単位が一般式(4) :



(式中、R<sup>1</sup> は前に定義したものである)

と一般式(2)で表わされる2種の反復単位であるか、あるいは一般式(4)と一般式(3)で表わされる2種の反復単位である特許請求の範囲第1項記載のポリイミド膜。

(4) 一般式(4)の反復単位と一般式(2)の反復単位とのモル比あるいは一般式(4)の反復単位と一般式(3)の反復単位とのモル比が1:99から90:10までの値である特許請求の範囲第3項

特開昭63-221138(2)

記載のポリイミド膜。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性樹脂として知られるポリイミド樹脂に係わるものであり、詳しくは熱的寸法安定性の改良されたポリイミド膜に関するものである。

(従来技術)

ポリイミド樹脂は高度の耐熱性、耐薬品性、電気的特性、機械的特性、その他優れた諸特性を有していることが知られており、例えば、特公昭36-10999号公報に見られるような、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとピロメリット酸2無水物から得られるポリイミド樹脂からなるポリイミド膜は、従来から広く使用されている。このポリイミド膜は伸度等機械的諸特性にすぐれているが一般に線膨脹係数が大きく、熱的寸法安定性が悪いことが知られている。近年、電子電気工業分野などにおいてますますその要求が高まっている微細加工プリント基板や、その他の電子材

料例えば高密度磁気記録用分野などの基材として優れた寸法安定性と機械的諸特性を有するポリイミド膜が求められている。優れた寸法安定性を有するポリイミド膜については種々の検討が行なわれている。例えば、特開昭61-264028、特開昭61-241325、特開昭61-181828、特開昭61-158025、特開昭58-185624号公報等には熱的寸法安定性を改良する目的で、パラフェニレンジアミンやジメチルベンジジンやピロメリット酸二無水物などの剛直な分子を用いる方法が記載されている。しかしながらいずれも得られるポリイミド膜は機械的強度(特に伸度)や耐熱性や耐薬品性に問題を生じる。

[発明が解決しようとする問題点]

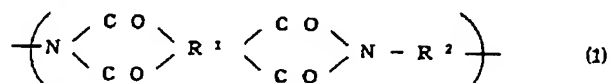
本発明は熱的寸法安定性にすぐれかつ機械的強度(特に伸度)を有し他の特性もすぐれているポリイミド膜を得ることを目的としている。

[問題点を解決するための手段]

上記問題点を解決すべく本発明者らは、鋭意努

力の結果、

一般式(1)：



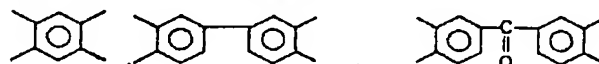
(式中、 $\text{R}^1$  は芳香環を形成する炭素原子上に結合手を有する4価の芳香族基であり、 $\text{R}^2$  は芳香環を形成する炭素原子上に結合手を有する2価の芳香族基である)

で表わされる反復単位を有し複屈折率( $\Delta n$ )が0.13以上の値を持つことを特徴とするポリイミド膜が線膨脹係数が小さく熱的寸法安定性に優れていることを見いだした。複屈折率( $\Delta n$ )の測定方法は「新実験化学講座」第19巻(丸善社)や「纖維・高分子測定法の技術」(朝倉書店)等に記載されているが、簡単に説明すると、試料をくさび形に切断し、ナトリウム光を用い、偏光顕微鏡で観察すると干渉縞が見られ、この干渉縞の数を $n$ とすると、複屈折率( $\Delta n$ )は

$$\Delta n = \frac{n \times \lambda}{d} \quad \begin{array}{l} \lambda : \text{ナトリウム波長 } 589 \text{ nm} \\ d : \text{試料の巾 (mm)} \end{array}$$

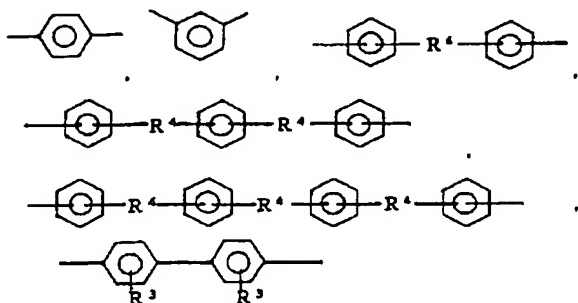
で表わされる。複屈折率( $\Delta n$ )が0.13以上の値を持つものがすぐれた熱的寸法安定性を示すが0.17以上さらには0.18以上の値をもつものがさらに好ましい熱的寸法安定性を示す。複屈折率が0.13未満になると線膨脹係数が大きく熱的寸法安定性が劣る。

本発明のポリイミド膜を形成する重合体であるポリイミドは一般式(1)で表わされる反復単位を有している。一般式(1)で表わされる反復単位であれば同じ重合体中に2種以上のものが存在してもよい。また本発明の目的、効果が達成される限り一般式(1)で表わされる反復単位以外の反復単位が少量存在してもよい。一般式(1)中 $\text{R}^1$ は芳香環を形成する炭素原子上に結合手を有する4価の芳香族基であるが、その具体例としては、



等をおげることができる。入手の容易さ等の理由で が好ましい。

一般式(1)中  $R^2$  は芳香環を形成する炭素原子上に結合手を有する2価の芳香族基であるが、その具体例としては、

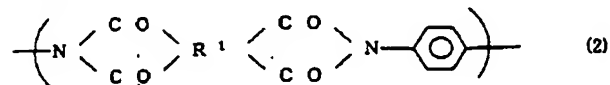


(式中、 $R^4$  は2価の有機基を示し、 $R^3$  は1価の有機基を示す。)

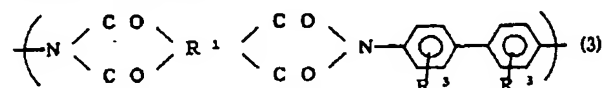
等をあげることができる。 $R^4$  としては  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$  等の2価の基をあげることができる。 $R^3$  としては  $-CH_3$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OH$ 、 $-COOH$  等の1価の置換基をあげることができる。

本発明の効果を得るのに好ましい反復単位は一

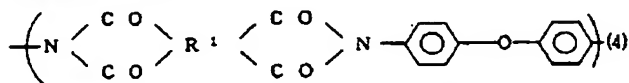
般式(2)：



または一般式(3)：



で表わされる反復単位である。さらに好ましい反復単位は一般式(4)：



と一般式(2)で表わされる2種の反復単位であるかあるいは一般式(4)と一般式(3)で表わされる2種の反復単位である。(これらの式中、 $R_1$  は前に定義したものと同様である)。この場合一般式(4)の反復単位と一般式(2)との反復単位のモル比あるいは一般式(4)の反復単位と一般式(3)との反復単位のモル比が1:99から90:10までの値であるものが望ましい。モル比が90:10をこえると

屈折率 ( $\Delta n$ ) 増大の効果がやや小さい。

次にこのポリイミド膜の製造方法について説明する。このポリイミド膜は、その前駆体であるポリアミド酸溶液から得られるが、ポリアミド酸溶液は、公知の方法で製造することができる。すなわち酸無水物成分とジアミン成分を実質等モル使用し、有機極性溶媒中で重合して得られる。2種以上の繰り返し単位を持つポリアミド酸溶液については、いかなる共重合方法を用いてもよい。さらには異種のポリアミド酸溶液の混合により得ることも可能である。

ポリアミド酸溶液からポリイミド膜を得るには、ポリアミド酸溶液に化学量論以上の脱水剤と必要に応じ、触媒量の第3級アミン類等を加えて脱水するなどの化学的方法、または脱水剤などを加えず熱的に脱水閉環する方法を用いることができる。理由は不明であるが本発明の屈折率 ( $\Delta n$ ) が0.13以上のポリイミド膜を得るには化学的方法を用いるほうがはるかに容易に目的のポリイミド膜を得ることができる。

製膜方法としてはポリアミド酸溶液を支持体上に流延または塗布して膜状と成し、その膜を150℃以下の温度で1~30分間乾燥し、自己支持性の膜を得る。

次いで、これを支持体より引き剥し、固定枠に固定した後、100~500℃まで徐々に加熱し、化学的に脱水閉環する方法やポリアミド酸溶液を支持体上に流延または塗布し、約100~500℃まで徐々に加熱しそのまま支持体上で熱的または化学的に脱水閉環する方法などがあるが、屈折率が0.13以上のポリイミド膜を得るには理由は不明であるが前者の方法すなわち途中で一たん自己支持性の膜をひきはがす方法が好ましい。特に前者の方法において化学的脱水方法を用いる場合は非常に容易に目的のポリアミド膜を得ることができる。

化学的に脱水閉環する方法において用いる脱水剤としては例えば脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物等が挙げられる。また触媒としては、例えばトリエチルアミン等の脂肪族第3級アミン類、ジメ

特開昭63-221138(4)

チルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類などが挙げられる。

#### (実施例)

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

線膨脹係数は、熱物理試験機(TMA-10、セイコー電子機器)を用いて、5℃/分の条件で測定し、100~200℃の間の平均値で表わした。

#### 比較例1

500ml四つ口フラスコにパラフェニレンジアミン26.78gを採取し、245.00gのN,N-ジメチルアセトアミドを加え溶解した。他方、100mlナスフラスコに3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物18.22gを採取し、前記パラフェニレンジアミン溶液中に固形状で添加した。さらに、このナスフラスコ内に付着残存する3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボ

ン酸二無水物を10.00gのN,N-ジメチルアセトアミドで反応系(四つ口フラスコ)内へ流し入れた。引き続き3時間撹拌を続け、15重量%のポリアミド酸溶液を得た。反応温度は、5-10℃に保った。但し以上の操作で3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の取り扱いおよび反応系内は乾燥窒素気流下に置いた。

次にこのポリアミド酸溶液をガラス板状に流延塗布し、100℃で10分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥し、その塗膜を支持枠に固定し、その後100℃で約30分間、約200℃で約60分間、約300℃で約60分間加熱し、脱水閉環乾燥後約25ミクロンのポリイミド膜を得た。この膜の特性を表1に示す。

#### 比較例2

比較例1と同様にして得られたポリアミド酸溶液に、ポリアミド酸溶液のアミド結合1モルに対して、無水酢酸4モル、イソキノリン0.5モルを加え、よく撹拌した後、ガラス板状に流延塗布し

約100℃で約10分間、約250℃で約10分間、約350℃で約5分間加熱し、その後ガラス板より剥離し、約25ミクロンのポリイミド膜を得た。この膜の特性を表1に示す。

#### 比較例3

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル21.54g、無水ピロメリット酸23.48gを用いた以外は、比較例1と同様な方法でポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液にポリアミド酸のアミド結合1モルに対して無水酢酸4モル、イソキノリン0.5モルを加え、よく撹拌した後、ガラス板上に流延塗布し、約100℃で約10分間、乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥し、その塗膜を支持枠に固定し、その後約250℃で約10分間、約350℃で約5分間加熱し、約25ミクロンのポリイミド膜を得た。この膜の特性を表1に示す。

#### 実施例1

比較例1と同様にして得られたポリアミド酸溶液から、比較例3と同じ条件・方法で製膜し、約

25ミクロンのポリイミド膜を得た。この膜の特性を表1に示す。

#### 実施例2

3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニルと4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを等モル採取し、それらと等モルの無水ピロメリット酸を用いた以外は、比較例3と同様の条件・方法で約25ミクロンのポリイミド膜を得た。このポリイミド膜の特性を表1に示す。

#### 実施例3~6

4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンのモル比を種々変え、それらと等モルの無水ピロメリット酸を用いた以外は、比較例3と同様の条件・方法で約25ミクロンのポリイミド膜を得た。これらの膜の特性を表1に示す。

表 1

	脱水物成分	ジアミン成分	複屈折 ( $\Delta n$ )	線膨脹係数 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ , (100 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ ))
比較例1	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二脱水物	パラフェニレンジアミン	0.12	$2.8 \times 10^{-5}$
比較例2	同上	同上	0.11	$2.0 \times 10^{-5}$
比較例3	無水ピロメリット酸	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	0.11	$2.5 \times 10^{-5}$
実施例1	"	パラフェニレンジアミン	0.18	$0.1 \times 10^{-5}$
実施例2	"	$\frac{3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル}{4,4'-ジアミノジフェニルエーテル} = \frac{50}{50}$ (モル比)	0.20	$0.1 \times 10^{-5}$
実施例3	"	$\frac{\text{パラフェニレンジアミン}}{4,4'-ジアミノジフェニルエーテル} = \frac{20}{80}$	0.18	$1.2 \times 10^{-5}$
実施例4	"	" $= \frac{50}{50}$	0.19	$0.7 \times 10^{-5}$
実施例5	"	" $= \frac{80}{20}$	0.21	$0.2 \times 10^{-5}$
実施例6	"	" $= \frac{10}{90}$	0.18	$1.5 \times 10^{-5}$

表1から明らかなように複屈折率 ( $\Delta n$ ) が0.18以上になるとすぐれた線膨脹係数を有することが明らかである。

## 手続補正書

昭和 年63.月.29日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

## 1. 事件の表示

特願昭62-53592号

## 2. 発明の名称

ポリイミド膜

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(094) 鐘淵化学工業株式会社

## 4. 代理人

東京都千代田区蔵が関3丁目7番2号 UBEビル

〒100 電話 03(502)3181 (大代表)

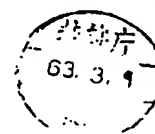
(5847) 弁理士 鈴江 武彦

## 5. 自発補正

## 6. 補正の対象

明細書

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦


 鈴江武彦  
 印

## 7. 補正の内容

(1) 明細書第10頁「<sup>（本頁）</sup>化学的に」とあるを「熱  
的または化学的に」と補正する。

(2) 明細書第15頁の表1を別紙の通り補正する。

表 1

	脱水物成分	ジ ア ミ ン 成 分	複屈折 ( $\Delta n$ )	線膨脹係数 ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ , (100 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ ))
比較例 1	3,3',4,4'-ビフェニルテ トラカルボン酸二無水物	パラフェニレンジアミン	0.12	$2.3 \times 10^{-5}$
比較例 2	同 上	同 上	0.11	$2.0 \times 10^{-5}$
比較例 3	無水ピロメリット酸	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	0.11	$2.5 \times 10^{-5}$
実施例 1	3,3',4,4'-ビフェニルテ トラカルボン酸二無水物	パラフェニレンジアミン	0.18	$0.1 \times 10^{-5}$
実施例 2	無水ピロメリット酸	$\frac{3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル}{4,4'-ジアミノジフェニルエーテル} = \frac{50}{50}$ (モル比)	0.20	$0.1 \times 10^{-5}$
実施例 3	"	$\frac{\text{パラフェニレンジアミン}}{4,4'-ジアミノジフェニルエーテル} = \frac{20}{80}$	0.18	$1.2 \times 10^{-5}$
実施例 4	"	" $= \frac{50}{50}$	0.19	$0.7 \times 10^{-5}$
実施例 5	"	" $= \frac{80}{20}$	0.21	$0.2 \times 10^{-5}$
実施例 6	"	" $= \frac{10}{90}$	0.13	$1.5 \times 10^{-5}$